



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08K 5/04 // (C08K 5/04 C08K 5/10, 5/15)</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/07547</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Juli 1990 (12.07.90)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP89/01572</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Dezember 1989 (20.12.89)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 38 43 441.5 23. Dezember 1988 (23.12.88) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch- Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : TRAUTH, Hubert [DE/ DE]; Milanstrasse 6, D-6724 Dudenhofen (DE). RADT- KE, Volker [DE/DE]; Barbarossastrasse 4, D-6733 Hassloch (DE). NEUMANN, Peter [DE/DE]; Poststras- se 28, D-6800 Mannheim 31 (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (euro- päisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (euro- päisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäi- sches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäi- sches Patent), LU (europäisches Patent), NL (europäi- sches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.</p> <p style="font-size: 2em; margin-top: 20px;">07 2193, D3</p>
<p>(54) Title: MIXTURES OF STABILIZERS FOR PLASTICS</p> <p>(54) Bezeichnung: STABILISATORGEMISCHE FÜR KUNSTSTOFFE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Mixtures of stabilizers containing (a) α-tocopherol and (b) glycerin mono-, di- and/or triesters of saturated or unsaturated fatty acids or mixtures thereof. Plastics stabilized with these mixtures of stabilizers are highly resistant to discoloration and polymer breakdown during processing. The mixtures of stabilizers exhibit low water absorption and hence improved stability to hydrolysis.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Stabilisatorgemische aus (a) α-Tocopherol und (b) Glycerinmono-, -di- und/oder -triestern von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder Gemischen davon. Die Stabilisatorgemische geben in Kunststoffen eine hervorragende Stabilisierung gegen Verfärbung und Polymerabbau während der Verarbeitung, zeigen eine geringe Wasseraufnahme und damit eine verbesserte hydrolytische Stabilität.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

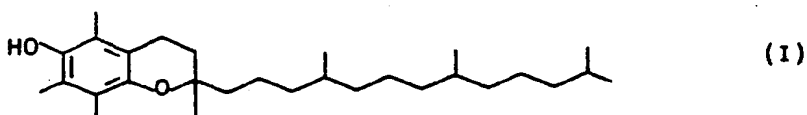
Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Stabilisatorgemische für Kunststoffe

Beschreibung

- 5 Den Kunststoffen werden während oder vor der Verarbeitung Stabilisatoren zugesetzt, um die Kunststoffe vor Zersetzung zu schützen, wobei sich bei Verwendung von Stabilisatorgemischen bekanntlich die Wirkungen verschiedener Stabilisatorsysteme addieren können.
- 10 Aus der DE-PS 11 14 319 und 11 36 102 ist bekannt, α -Tocopherol (I) als Stabilisierungsmittel für Kunststoffe zu verwenden.



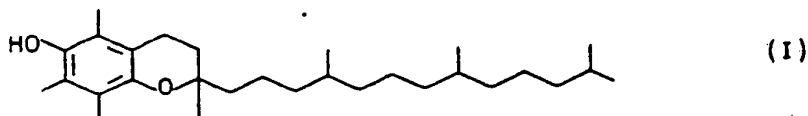
- α -Tocopherol ist wegen seiner Farbe zur Stabilisierung von farblosen Kunststoffen praktisch nicht geeignet. Ein weiterer Nachteil ist, daß die
- 15 mit (I) erzielte Stabilisierung nicht der mit phenolischen Stabilisatoren erzielten Stabilisierung entspricht. Aus diesem Grunde vermochte das α -Tocopherol die bisherigen handelsüblichen phenolisch Stabilisatoren nicht zu ersetzen, obwohl man dem physiologisch unbedenklichen Naturstoff α -Tocopherol an sich den Vorzug geben würde und auch die phenolischen
- 20 Stabilisatoren nicht in jeder Beziehung befriedigen.

- Aus der DE-OS 36 34 531 ist bekannt, daß Mischungen aus α -Tocopherol und einem organischen Phosphit oder einem organischen Phosphonit dem Kunststoff eine geringere Farbe verleihen, und daß die Stabilisierungseffekte
- 25 besser als mit α -Tocopherol allein sind. Ein Nachteil dieser Gemische ist jedoch, daß diese aus der Luft zuviel Feuchtigkeit aufnehmen und dadurch hydrolysieren können.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Stabilisatoren bereitzustellen,
- 30 die im Vergleich zu den Phosphiten und Phosponiten bei gleicher Stabilisierungswirkung und Verfärbungsneigung eine geringere Wasseraufnahme und damit eine verbesserte hydrolytische Stabilität aufweisen.

- Es wurde gefunden, daß Stabilisatorgemische bestehend aus
- 35

a) α -Tocopherol der Formel (I)



und

- b) Glycerinmono-, -di und/oder -triestern von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder Gemischen davon, wobei das Verhältnis von (a):(b) = 1:5 bis 1:14 Gewichtsteile beträgt, diese Aufgabe hervorragend lösen.

Die Stabilisatoren geben in Kunststoffen eine hervorragende Stabilisierung gegen Verfärbung und Polymerabbau während der Verarbeitung und zeigen eine geringe Wasseraufnahme und damit eine verbesserte hydrolytische Stabilität.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren sind je nach der verwendeten Komponente (b) flüssige oder auch kristalline Produkte. Flüssige Produkte sind bei der Stabilisierung von Polyurethanen und speziellen Polyolefintypen bevorzugt, da hier flüssige Produkte Vorteile bei der Dosierung aufweisen.

Für (b) kommen Mono-, Di- und/oder Triester, vorzugsweise Partialester des Glycerins mit gesättigten C₁₄-C₁₈-Fettsäuren, 12-Hydroxyoctadecen-Säure und 12-Hydroxyoctadecan-Säure sowie Gemische dieser Ester in Betracht.

Als bevorzugte Ester sind im einzelnen z.B. zu nennen: Glycerinmono- und -dioleat, Glycerinmono- und -distearat, Glycerinmono- und -dipalmitat, Glycerinmono- und dimyristat, Glycerinmono- und dilinolat, Glycerinmono- und -dilinolenat, Glycerinmono- und di-12-hydroxyoctadecanat, Glycerinmono- und -di-12-hydroxyoctadecenat.

Das Verhältnis der Komponenten (a):(b) liegt bei 1:5 bis 1:14 Gewichtsteilen bevorzugt bei 1:6 bis 1:10 Gewichtsteilen

30

Das erfindungsgemäße Stabilisatorgemisch wird in einer Konzentration von 0,05 bis 5, bevorzugt von 0,05 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das zu stabilisierende Material, eingearbeitet.

35 Neben dem erfindungsgemäßen Stabilisatorgemisch aus (a) und (b) können dem zu stabilisierenden Material noch weitere Stabilisatoren, z.B. die für Stabilisierungszwecke bekannten Synergisten Calciumstearat und Distearylthiodipropionat (S-CH₂CH₂-COOC₁₈H₃₇)₂) zugegeben werden.

40 Mit den Stabilisatorgemischen können auch zusammen mit Kunststoffen Konzentrate hergestellt werden und diese dann in die zu stabilisierenden Kunststoffe eingearbeitet werden.

Bei der Verarbeitung haben Konzentrate den Vorteil der leichteren Handhabung und leichteren Dosierung.

Als zu stabilisierende Kunststoffe kommen Thermoplaste, wie Polyvinylchlorid, Styrolpolymerisate, Polyamide, Polycarbonat, Polyphenylenoxide, Polyester, Polyolefine, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, sowie Polyurethane und Duroplaste in Betracht.

Für die Eignung und Wirksamkeit von Stabilisatoren sind vor allem folgende 10 Kriterien maßgebend:

1. Farbe

Der Kunststoff soll durch den Stabilisator nicht verfärbt werden. Diese Forderung ist für farblose Thermoplaste, Duroplaste und Polyurethane 15 besonders wichtig.

2. Verarbeitungsstabilität

Hierunter ist die Eigenschaftskonstanz von Thermoplasten gegenüber der mechanischen und thermischen Beanspruchung bei Formgebungsverfahren wie 20 der Extrusion und dem Spritzguß zu verstehen.

Eine Maßzahl für die Verarbeitungsstabilität läßt sich aus der Änderung des Schmelzverhaltens der betreffenden Thermoplaste nach mehrmaliger Formgebung unter Aufschmelzen ableiten (Schmelzindex-Test nach 25 DIN 53 735).

Ein weiteres wichtiges Kriterium für die Verarbeitungsstabilität ist die Veränderung der Farbe nach mehrmaliger Formgebung unter Aufschmelzen. Diese Veränderung sollte möglichst gering sein: Yellowness-Test nach 30 ASTM D 1925.

3. Wasseraufnahme

Der Stabilisator soll während der Lagerung wenig bzw. kein Wasser aufnehmen und somit genügend hydrolyseresistent sein. Diese Forderung ist 35 besonders dann von Bedeutung, wenn der Stabilisator nicht im Kunststoff gelöst ist, sondern nur auf der Oberfläche haftet.

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren erfüllen Punkt 1 und 2 ausgezeichnet. Sie liegen auf gleichem Niveau mit den Gemischen aus α -Tocopherol und 40 Phosphiten bzw. Phosphoniten. Hinsichtlich Punkt 3 bieten die erfindungsgemäßen Stabilisatoren besondere Vorteile gegenüber den Phosphiten und Phosphoniten des Standes der Technik.

Die Erfindung soll durch die folgenden Beispiele zusätzlich erläutert werden.

Die Stabilisator enthaltenen Polymeren wurden hinsichtlich Farbqualität, 5 Verarbeitungsstabilität und Wasseraufnahme beurteilt.

A. Farbqualität

Diese wurde als Yellowness-Index YI angegeben, der nach dem Yellowness-Test nach ASTM D 1925 in Polypropylen bestimmt wurde.

10

Die angegebenen YI-Werte sind jeweils das Mittel aus zwei Messungen. Je höher diese Werte um so geringer ist die Farbqualität, d.h. um so stärker die Verfärbung.

15 Der Stabilisator wurde in allen Fällen in gleicher Weise in additivfreies dechloriertes Polypropylen eingearbeitet und das Material zu Granulat verarbeitet, aus dem Platten von 1 mm Schichtdicke geformt wurden. Am letzteren wurde der Yellowness-Index bestimmt.

20 Bei der Farbqualität entsprechen die genannten Werte denen der angegebenen visuellen Eindrücke:

bis 2 nicht erkennbare Verfärbung

3 - 5 sehr schwache Verfärbung

25 5 - 10 schwache, aber bereits deutlich erkennbare Verfärbung

10 - 20 merkliche Verfärbung

> 20 starke Verfärbung

B. Verarbeitungsstabilität

30 Diese wurde an gleichem Polypropylen (wie bei (A)) in folgender Weise bestimmt: Das Gemisch wurde extrudiert und granuliert. An dieser einmal extrudierten Probe wurde der Schmelzindex nach DIN 53 735 bestimmt: MFI₁. Diese Probe wurde dann noch 7 mal extrudiert und granuliert und an diesem Produkt dann der Schmelzindex wie oben bestimmt: MFI₈.

35

Aus den Schmelzindices wurde der Quotient

$$\frac{\text{MFI}_8}{\text{MFI}_1} \text{ gebildet}$$

Je größer der Quotient ist, umso geringer ist die Verarbeitungsstabilität.

40 Weiterhin wurde an den Proben nach einmaligem und achtmaligem Extrudieren und Granulieren der Yellowness-Index YI₁ und YI₈ nach (A) bestimmt.

C. Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme wurde an dem 100%igen Stabilisatorgemisch bestimmt. Bei einer relativen Luftfeuchte von 98 % und einer Temperatur von 22°C im Exsikkator wurde die Gewichtszunahme in Abhängigkeit der Lagerzeit 5 bestimmt.

Beispiele 1 bis 4

In additivfreiem dechloriertem Polypropylen wurde die in Tabelle 1 angegebenen Stabilisatorgemische in der angegebenen Menge durch Extrusion eingearbeitet und die Masse granuliert.

An dem Granulat wurde nach (A) der Yellowness-Index und nach (B) der Schmelzindex nach einmaligem und achtmaligem Extrudieren bestimmt. Die 15 Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Verwendet man anstelle der in den Beispielen 1 bis 4 angegebenen Gemische solche von α -Tocopherol und Glycerinmono-, -die- und -tristearat, Glycerindipalmitat, Glycerinmonolinolat, Glycerinmono-12-hydroxy- 20 octadecanat, Glycerinmono- oder -di-12-hydroxystearat, so erhält man ganz ähnliche Ergebnisse.

25

30

35

40

Tabelle 1: Verarbeitungsstabilität und Farbqualität in PP

Beispiel	Stabilisatorgemisch		Konz.:	Verhältnis	Schmelzindex MFI			Yellowness-Index		Bemerkungen
	Komponente				MFI ₁	MFI ₈	VI ₁	VI ₈		
	(a)	(b)								
			Gew.-%	(a):(b)						
			bez. auf PP Gew.-Teile							
1	(I)	Glycerindioleat	0,1	1:6	4,1	4,7	0,7	3,7		
2	(I)	Glycerindioleat	0,1	1:10	4,1	4,7	0,7	3,6		
3	(I)	Glycerinmonooleat	0,1	1:6	4,3	4,9	0,8	3,9		
4	(I)	Glycerinmonooleat	0,1	1:10	4,3	5,0	0,7	3,8		
5 (Vergleich)	(I)	Trisnonylphenyl-phosphit	0,1	1:6	4,2	4,8	0,6	3,4) nach DE-OS) 36 34 531	
6 (Vergleich)	(I)	Trisnonylphenyl-phosphit	0,1	1:10	4,2	4,9	0,7	3,6))	
7 (Vergleich)	(I)	Tetrakis(2,4-di-tert.-butyl-phenyl)-4,4'-biphenyl-di-phosphonit	0,1	1:6	4,3	5,9	0,6	3,1))	

Beispiele 8 bis 11

Die in der Tabelle 2 angegebenen Stabilisatorgemische wurden im Exsikkator bei einer relativen Luftfeuchte von 98 % und einer Temperatur von 22°C 5 gelagert. Nach 5, 10, 15 und 20 Tagen wurde die Gewichtszunahme bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 in %, bezogen auf (a) + (b), angegeben.

Tabelle 2: Wasseraufnahme

10

Beispiel		Stabilisatorgemisch aus Beispiel	Wasseraufnahme in Gew.-% nach				
			0	5	10	15	20
			T a g e n				
15	81)	4	0	0,8	1,5	2,1	2,5
	91)	2	0	0,2	0,4	0,6	0,7
20	102)	5	0	13,0	18,5	24,5	29,5
	102)	7	0	4,0	6,5	7,5	8,5

1) Erfindungsgemäß

2) Vergleich gemäß DE-OS 36 34 531

25

30

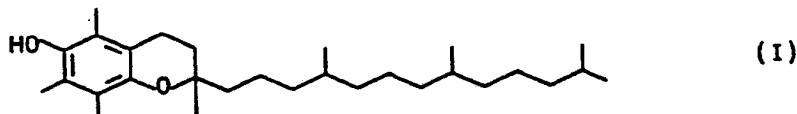
35

40

Patentansprüche

1. Stabilisatorgemische zur Stabilisierung von Kunststoffen, bestehend aus

5 a) α -Tocopherol der Formel (I)



- b) Glycerinmono-, -di- und/oder -triestern von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder Gemischen davon, wobei das Verhältnis (a):(b) = 1:5 bis 1:14 Gewichtsteile beträgt.

10

2. Stabilisatorgemische gemäß Anspruch 1, enthaltend als (b) Partialester des Glycerins mit gesättigten C_{14} - C_{18} -Fettsäuren, mit einfach oder mehrfach ungesättigten C_{14} - C_{18} -Fettsäuren, mit 12-Hydroxyoctadecensäure oder mit 12-Hydroxyoctadecansäure oder Gemische dieser Partial-

15

ester.

3. Stabilisatorgemische gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis (a):(b) = 1:6 bis 1:10 Gewichtsteile beträgt.

- 20 4. Kunststoffe enthaltend 0,05 bis 5,0 Gewichtsprozent, bezogen auf das zu stabilisierende Material, eines Stabilisatorgemischs gemäß Ansprüchen 1, 2 oder 3.

25

30

35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application NoPCT/EP 89/01572

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC <div style="text-align: center; padding: 10px;">Int. Cl.⁵ C 08 K 5/04, //(C 08 K 5/04, 5:10, 5:15)</div>						
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; padding: 5px;">Minimum Documentation Searched ?</div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 25%; padding: 5px;">Classification System</td> <td style="padding: 5px;">Classification Symbols</td> </tr> <tr> <td style="padding: 10px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="padding: 10px;">C 08 K</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; padding: 5px;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl. ⁵	C 08 K
Classification System	Classification Symbols					
Int.Cl. ⁵	C 08 K					
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *						
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **				
X, Y	Patent Abstracts of Japan, volume 3, Nr.14 (C-36), 8 February 1979, & JP, A, 53137244 (RIKEN VITAMIN OIL K.K.) 30 November 1978 <div style="text-align: center;">---</div>	C 1-4				
Y	EP, A, 0191463 (BASF AG) 20 August 1986 see claims <div style="text-align: center;">---</div>	1-4				
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Δ" document member of the same patent family</p> </div> </div>						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report					
7 March 1990 (7.03.90)	4 April 1990 (4.04.90)					
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer					
European Patent Office						

EP 8901572
SA 32833

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

ETP() F()H.M 10479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen **PCT/EP 89/01572**

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl.⁵ C 08 K 5/04, //(C 08 K 5/04, 5:10, 5:15)											
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">Recherchierter Mindestprüfstoff⁷</div> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 25%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssystem</td> <td style="border: none;"></td> <td style="width: 75%; border: none;"></td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Int.Cl.⁵</td> <td style="border: none;"></td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;">Klassifikationssymbole C 08 K</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; margin-top: 5px;">Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸</div>			Klassifikationssystem			Int.Cl. ⁵		Klassifikationssymbole C 08 K			
Klassifikationssystem											
Int.Cl. ⁵		Klassifikationssymbole C 08 K									
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹ <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <th style="width: 10%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Art*</th> <th style="width: 70%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Kennzeichnung der Veröffentlichung¹¹, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile¹²</th> <th style="width: 20%; border: 1px solid black; padding: 5px;">Betr. Anspruch Nr.¹³</th> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">X, Y</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Patent Abstracts of Japan, Band 3, Nr. 14 (C-36), 8. Februar 1979, & JP, A, 53137244 (RIKEN VITAMIN OIL K.K.) 30. November 1978 -- </td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">Y</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> EP, A, 0191463 (BASF AG) 20. August 1986 siehe Ansprüche ----- </td> <td style="border: 1px solid black; text-align: center; vertical-align: top; padding: 5px;">1-4</td> </tr> </table>			Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³	X, Y	Patent Abstracts of Japan, Band 3, Nr. 14 (C-36), 8. Februar 1979, & JP, A, 53137244 (RIKEN VITAMIN OIL K.K.) 30. November 1978 --	1-4	Y	EP, A, 0191463 (BASF AG) 20. August 1986 siehe Ansprüche -----	1-4
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³									
X, Y	Patent Abstracts of Japan, Band 3, Nr. 14 (C-36), 8. Februar 1979, & JP, A, 53137244 (RIKEN VITAMIN OIL K.K.) 30. November 1978 --	1-4									
Y	EP, A, 0191463 (BASF AG) 20. August 1986 siehe Ansprüche -----	1-4									
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 50%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>											
IV. BESCHEINIGUNG <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. März 1990 </td> <td style="width: 50%; border: 1px solid black; padding: 5px;"> Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">- 4. 04. 90</div> </td> </tr> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div> </td> <td style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right; margin-top: 10px;"> I.R. WILLIS </div> </td> </tr> </table>			Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. März 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">- 4. 04. 90</div>	Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right; margin-top: 10px;"> I.R. WILLIS </div>					
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. März 1990	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center; font-weight: bold;">- 4. 04. 90</div>										
Internationale Recherchenbehörde <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Europäisches Patentamt</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten <div style="text-align: right; margin-top: 10px;"> I.R. WILLIS </div>										

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 8901572


SA 32833

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 27/03/90

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0191463	20-08-86	DE-A- 3504981	14-08-86
		JP-A- 61188435	22-08-86
		US-A- 4680327	14-07-87

EPO FORM P003

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)